

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271677

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

| | | | | |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 08 G 77/06 | NUB | 8319-4 J | | |
| C 08 L 83/04 | L R Y | 8319-4 J | | |
| C 09 D 183/04 | PMU | 8319-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全8頁)

| | |
|----------------------------|---|
| (21)出願番号 特願平5-85547 | (71)出願人 000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号 |
| (22)出願日 平成5年(1993)3月19日 | (72)発明者 田守 功二 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | (72)発明者 加藤 稔 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | (72)発明者 平春 晃男 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | |

(54)【発明の名称】 ポリシロキサン複合重合体ラテックス

(57)【要約】

【目的】貯蔵性、安全衛生上問題がなく、密着性、耐熱水性、屈曲性、滑性、撓水性、耐汚染性、耐候性などの塗膜物性に優れたコーティング用組成物を提供するとのできるポリシロキサン複合重合体ラテックス。

【構成】有機系重合体粒子の存在下にアルコキシラン縮合させて得られるラテックスであってアルコール含量が低いことを特徴とするポリシロキサン複合重合体ラテックス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水系分散媒中に分散された有機系重合体粒子100重量部(固体分)の存在下に、アルコキシラン0.1~500重量部を縮合させてなるポリシロキサン複合重合体ラテックスであり、該ラテックス中のアルコール含量が5重量%以下であることを特徴とするポリシロキサン複合重合体ラテックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無機重合体と有機重合体とが複合化されたラテックスに関し、さらに詳しくは、優れた耐候性、耐汚染性、撓水性、無機基材に対する密着性、貯蔵安定性を有し、かつラテックス表面の皮張りの抑制及び顔料分散性に優れた、ポリシロキサン複合重合体ラテックスに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリシロキサンは、優れた耐候性、耐汚染性、撓水性、無機基材に対する密着性を有し、例えば特公昭52-39691号に開示されたように、コーティング剤などの分野に広く使用されている。しかし、ポリシロキサンは他の炭素系高分子とブレンドして使用した場合、両者の相溶性が悪いために上記の有用な性質が発現しにくく、使用分野に限界があった。このような問題点を解消し、各種の用途にポリシロキサンを使用するための手段として、ポリシロキサンの低分子量重合体の分散体を調整し、これを有機系重合体の分散体と混合し、その後分散媒を除去することにより両者を複合化する方法が考えられる。しかし、この方法では、①ポリシロキサンを良好に分散させるための分散媒が限定され、しかも長期間安定に保存するために分散助剤の添加が必要となり、これがポリシロキサンと有機系重合体との相溶性を低下させる、②元来、相溶性の悪いポリシロキサンと他の有機系重合体とを分散体として混合しても、分散媒を除去する際に不均一な混合状態になる、等の欠点を有し、必ずしも工業上十分な利用価値を有するものはない。

【0003】これらの問題点を解決するために、たとえば特開平3-45628号においては、水系分散媒中に分散された有機系重合体粒子にアルコキシランを吸収させた後、該アルコキシランの縮合反応を進行させることにより、ポリシロキサンを複合化させた重合体粒子を得ることが提案されている。しかし、この方法では、得られたラテックス中で該アルコキシラン中のアルコキシリル基が加水分解してアルコールが生成されるため、ラテックスの表面が皮張りてしまい、平滑な塗膜が得られないといった問題、また顔料等を混入した場合、顔料が凝集し分散性が劣るといった問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の背景のもとになされたもので、その目的とするところは、優

れた耐候性、耐汚染性、撓水性、無機基材に対する密着性、貯蔵安定性を有し、かつラテックス表面の皮張りの抑制及び顔料分散性に優れたポリシロキサン複合重合体ラテックスを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は水分散媒中に分散された有機系重合体粒子100重量部(固体分)の存在下に、アルコキシラン0.1~500重量部を縮合させてなるポリシロキサン複合重合体ラテックスであり、該ラテックス中のアルコール含量が5重量%以下であることを特徴とするポリシロキサン複合重合体ラテックスを提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】本発明において用いられる有機系重合体粒子の水系分散体は特に制限されるものではなく、例えば乳化重合より得られる平均粒子径0.05~10μmの分散粒子よりなるポリスチレンラテックス、ポリブタジエンラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリルエステル共重合体ラテックス、メタアクリルエステル共重合体ラテックス、その他のあらゆる公知のラテックスを用いることができる。また、溶液重合などによって得られた重合体を乳化剤によって水中に再分散して形成される公知の再乳化ラテックス、天然ゴムラテックスもしくはその濃縮物等を用いることもできる。

【0007】本発明においては有機系重合体粒子の製造時には、非イオン性乳化剤、陽イオン乳化剤、両性イオン乳化剤、反応性乳化剤、陰イオン乳化剤などを用いることができ、特に反応性乳化剤を使用することが好ましい。陰イオン性乳化剤としては、例えば高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホ酸ナトリウム塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホ酸ナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。これらのうち、ドデシルベンゼンスルホ酸ナトリウム、ラウリルサルフェートナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキル(またはアルキルフェニル)エーテルの硫酸塩などが好ましく使用される。非イオン性乳化剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルなどを挙げることができる。一般的には、非イオン性乳化剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどが使用される。

【0008】両性乳化剤としては、ラウリルベタインが適当である。陽イオン界面活性剤としては、アルキルビリジニルクロライド、アルキルアンモニウムクロライドなどが使用できる。反応性乳化剤としては、例えばスチレンスルホン酸ナトリウム、アリルアルキルスルホン酸ナトリウムなどがあり、ラテムルS-180A(花王(株)製)、エレミノールJS-2(三洋化成(株)製)、アクアロンRN-20、アクアロンHS-10

(第一工業製薬(株)製)、アデカリーソープSE-10N(旭電化工業(株)製)などが挙げられる。乳化剤の使用量は、通常、有機系重合体粒子を構成する単量体100重量部あたり、0~5重量部であるが、耐熱水性の点で、ソープフリー系、反応性乳化剤の使用系が好ましい。

【0009】本発明の製造方法において用いられるアルコキシランは、一般式 $R_n Si(OR')_{4-n}$ （式中、Rは炭素数1~8の有機基、R'は炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~4のアシル基、nは0~3の整数を示す）で表される化合物である。式中、Rは、炭素数1~8の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基などのアルキル基、そのほかマークロロプロピル基、マークロロプロピル基、ビニル基、3,3,3-トリフロロプロピル基、マークリシドキシプロピル基、マークタクリルオキシプロピル基、マークルカプトプロピル基、フェニル基、3,4-エポキシクロヘキシルエチル基、マークアミノプロピル基などが挙げられる。また、式中、R'は、炭素数1~5のアルキル基もしくは炭素数1~4のアシル基であり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、アセチル基などが挙げられる。

【0010】式中のRまたはR'の炭素数が大きくなると、水溶性が低下し、シードとしての前記有機系重合体粒子に対するアルコキシランの吸収率が低下し好ましくない。これらのアルコキシランの具体例としては、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトラプロポキシラン、テトラブロキシラン、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、エチルトリメトキシラン、エチルトリエトキシラン、n-ブロピルトリメトキシラン、n-ブロピルトリエトキシラン、i-ブロピルトリメトキシラン、i-ブロピルトリエトキシラン、マークロロプロピルトリメトキシラン、マークロロプロピルトリエトキシラン、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリエトキシラン、マークリシドキシプロピルトリメトキシラン、マークリシドキシプロピルエトキシラン、マークタクリルオキシプロピルトリメトキシラン、マークルカプトプロピルトリメトキシラン、マークルカプトプロピルエトキシラン、フェニルトリメトキシラン、マークアミノプロピルトリメトキシラン、3,4-エポキシクロヘキシルエチルトリメトキシラン、3,4-エポキシクロヘキシルエチルトリエトキシラン、ジメチルジメトキシラン、ジメチルジエトキシラン、ジエチルジメトキシランなどを挙げることができ、好ましくはテトラメトキシ

ラン、テトラエトキシラン、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、ジメチルジメトキシラン、ジメチルジエトキシランなどである。

【0011】これらのアルコキシランは、1種単独または2種以上を併用することができ、他の例えばチタン、アルミニウムなどの金属アルコキシドと併用することもできる。また、必要に応じて公知のシランカップリング剤を併用することもできる。さらに、これらのアルコキシランは、必要に応じて有機溶媒に溶解して使用することもできる。

【0012】本発明において、アルコキシランの使用量は、有機系重合体粒子100重量部あたり、0.1~500重量部、好ましくは0.5~250重量部、さらに好ましくは1.0~100重量部であり、0.1重量部未満ではラテックスフィルムの耐候性、耐汚染性、撓水性に乏しく、一方500重量部を超えると貯蔵安定性が劣るものとなる。本発明において、ポリシロキサン複合重合体ラテックスを製造するにあたり、有機系重合体粒子中にアルコキシランを吸収させることができ、その方法としては、有機系重合体粒子の存在下にアルコキシランを一括もしくは連続もしくは分割して添加し、よく攪拌することにより達成される。有機系重合体粒子に吸収されるアルコキシランは、使用される全アルコキシランの5重量%以上、好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上である。

【0013】また、アルコキシランの吸収が充分でない状態で反応が進むのを避けるために、反応系内はpH4~10、好ましくはpH5~9、さらに好ましくはpH6~8に調整し、温度は90°C以下、好ましくは70°C以下、さらに好ましくは50°C以下、特に好ましくは30°C以下の条件で、アルコキシランを添加、吸収させることが望ましい。有機系重合体中に吸収されたアルコキシランの縮合反応は、反応温度および水素イオン濃度を変えることにより容易に制御され、ポリシロキサンの重合度を調整することができる。アルコキシランの縮合反応は、温度30°C以上、好ましくは50°C以上、さらに好ましくは70°C以上で行うことができる。

【0014】このようにして得られるポリシロキサン複合重合体ラテックスの平均粒径は、通常、0.03~0.5μm、好ましくは0.05~0.3μm、さらに好ましくは0.05~0.2μm程度である。この平均粒径の調整は、有機系重合体粒子の種類、アルコキシランの吸収量などを適宜選択することによって行うことができる。

【0015】本発明のポリシロキサン複合重合体ラテックス中のアルコール量は、5重量%以下、好ましくは3重量%以下であり、5重量%以上であると、ラテックス表面の皮張りの抑制及び顔料分散性において充分な効果が得られず、平滑な塗膜が得られないといった問題、また顔料等を混入した場合、顔料等が凝集するといった問

題が生じる。なお、本発明においてラテックスとはポリシロキサン複合重合体が水もしくは水性溶媒に分散したもので、本発明におけるアルコール量はポリシロキサン複合重合体ラテックス中の固形分量にかかわらず、ラテックス中に存在する全てのアルコールの総量を示すものである。本発明において、ポリシロキサン複合重合体ラテックスのアルコール含量が5重量%をこえている場合においては、ラテックスの製造後、アルコールを除去することが必要である。アルコールの除去の方法は、特に限定されないが、得られたラテックスを加熱することによりアルコールを除去する方法が好ましい。アルコールの除去は温度50°C以上、好ましくは70°C以上で行うことが望ましく、常圧下で行ってもよく減圧下で行ってもよい。アルコールの除去は、加水分解反応と同時にあってもよく、また加水分解反応もしくは縮合反応が完了した後に行ってもよい。

【0016】本発明のポリシロキサン複合ラテックスには、架橋剤を添加することができる。ここで、架橋剤としては、アミノ樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステルなどの熱硬化性樹脂、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、多価アルコール、アジリジン化合物などの有機系架橋剤、金属または金属化合物などの無機系架橋剤などを挙げることができる。これらの架橋剤は、通常、0～280°Cの硬化温度で使用することができるが、アミノ樹脂、フェノール樹脂、ブロックイソシアネート化合物などは、100°C以上の硬化温度で使用することが好ましい。

【0017】前記アミノ樹脂としては、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂などの完全アルキル型メチル化メラミン樹脂、部分アルキル化メチル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化尿素樹脂などが挙げられる。前記イソシアネートおよびブロックイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネートならびにその水素添加物およびアダクト、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびその水素添加物、トリフェニルメタントリイソシアネートおよびその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびその水素添加物、イソホロンジイソシアネート、ジアニシンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、イソシアネート基をブロック化したブロック化ポリイソシアネートならびにこれらの任意の混合物などが挙げられる。

【0018】前記フェノール樹脂としては、ジメチロール樹脂、ポリメチロールフェノール樹脂、フェノールホルムアミド樹脂、メチロールフェノールホルムアミド樹脂、ジメチロールフェノールホルムアミド樹脂などが挙げられる。エポキシ樹脂としては、エチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジル

エーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ポリグリシジルエーテル、ジグリセリン・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルまたはビスフェノールA・ジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル、あるいはp-オキシ安息香酸のグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステルまたはヘキサヒドロフタル酸・ジグリシジルエステル、さらにはヒダントイン環含有エポキシ樹脂、そして側鎖にエポキシ基を有するビニル系重合体などが挙げられる。

【0019】前記金属化合物としては、亜鉛、ジルコニウム、マグネシウム、銅、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、カドミウム、チタニウムなどの金属の酸化物、もしくは塩類を、炭酸、酢酸、ギ酸、グルタル酸、安息香酸、シュウ酸などの酸に溶解させるか、あるいはこれらの酸と多価金属化合物の水溶液をアンモニア、アミンなどによりpHを7～11に調整することによって得られるものであり、また金属イオンの形になったものをも含めることができる。この多価金属化合物は、炭酸亜鉛アンモニウム、炭酸アンモニウムジルコネート、亜鉛、ジルコニウムの酸化物または塩である。前記アミンで錯体形成可能なものは、モルホリン、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチルアミノエタノールなどである。そのほか、一般的な錯化剤、例えばエチレンジアミン四酢酸などのコンプレキサン、グリシン、アラニンなども使用できる。

【0020】前記アジリジン化合物としては、トリス-2,4,6-(1-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、トリス[1-(2-メチル)アジリジニル]ホスフィンオキシド、ヘキサ[1-(2-メチル)-アジリジニル]トリホスファトリアジンなどが挙げられる。架橋剤の使用量は、ポリシロキサン複合重合体ラテックス100重量部に対して、0.1～100重量部、好ましくは5～80重量部、さらに好ましくは10～70重量部である。架橋剤が0.1重量部未満では、ラテックスフィルムの耐汚染性が劣り、一方100重量部を超えるとラテックスフィルムの無機基材への密着性、ラテックスの貯蔵安定性が劣る場合がある。なお、架橋剤は、

ポリシロキサン複合重合体ラテックスの製造工程で添加してもよく、またポリシロキサン複合重合体ラテックスの製造後に添加してもよく、さらにポリシロキサン複合重合体ラテックスの製造工程で一部を添加し、残りを製造後に添加してもよいが、ポリシロキサン複合重合体ラテックスの製造時における凝固物の発生を抑え、重合安定性を保つためには、架橋剤は、ポリシロキサン複合重合体ラテックスの製造工程で添加しないことが好ましい。

【0021】本発明のポリシロキサン複合重合体ラテックスをコーティング用に用いる場合は、目的に応じて下

記の添加剤を添加することができる。この添加剤としては、まず造膜性、濡れ性を向上させるために、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ヘキシルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、トリプトキシメチルフォスフェートなどの有機溶剤を使用することができる。この有機溶剤の使用量は、全組成物中に0~20重量%、好ましくは0~10重量%、さらに好ましくは0~5重量%である。

【0022】また、前記添加剤以外の添加剤としては、水溶性樹脂として一般的に用いられる水溶性ポリエステル樹脂、水溶性あるいは分散性エポキシ樹脂、水溶性あるいは分散性アクリル樹脂、スチレンーマレイン酸樹脂などのカルボキシル化芳香族ビニル樹脂、ウレタン樹脂などのほか、さらに潤滑剤、消泡剤、湿潤剤、レベリング剤、顔料などを用いることができる。この添加剤の添加量は、ポリシロキサン複合重合体ラテックス(固体分)100重量部に対して、50重量部以下、好ましくは40重量部以下である。本発明のポリシロキサン複合重合体ラテックスを用いたコーティング剤は耐熱水性、屈曲性、硬度、耐熱性、耐汚染性、基材への密着性などに優れた被膜を形成することから、クリヤー塗料および着色塗料の双方に使用することができ、木材、金属、コンクリート、プラスチック、セラミックス、スレート、大理石、陶磁器、セッコウ、皮革などのコーティング剤に利用できる。これらのコーティング剤は、特に建築内装、建築外装、鋼構造物用、コンクリート構造物、屋根用、建材用、PCM用、自動車塗装用、缶コート用、アルミコーティング用に好適であり、さらにコーティング剤以外にも粘着剤、フロアーポリッシュ、セメント混和剤、カーペットバッキング剤、シーラント用、紙コーティング、含浸用、纖維コーティングなどにも使用することができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、割合を示す部および%は、重量基準によるものであ*

<水系塗料配合処方>

| 添加順序 | 品名 | 添加量(部) |
|------|---------------------------------|--------|
| 1 | イオン交換水 | 3 |
| 2 | 分散剤 (Rohm&Hass社製、オロタン731SD) | 5 |
| 3 | 酸化チタン (石原産業(株)製、タイペークCR-97) | 27 |
| 4 | ポリシロキサン複合重合体ラテックス (固体分濃度50%) | 60 |

*る。また、実施例における諸物性の測定は、次の方法に拠った。

【0024】転化率

重量法により、アルコキシランの総合転化率を測定した。

アルコール量

(株)日立製作所製のガスクロマトグラフ663型を使用し、ラテックス中のアルコール量を測定した。

耐候性、耐汚染性

10 サンシャインウェザーメーター〔スガ試験機(株)製、WEL-SUN HC型〕(63°C)を用い、1,000時間暴露後の光沢保持率、耐汚染性を調査した。光沢は、JIS K5400に基づき、60°鏡面光沢度を測定した。耐汚染性は、外観を目視して判定し、外観良好なものを○、外観が普通なものを○、若干の汚れが見られるものを△、汚れが目立つものを×と評価した。

接触角(撥水性)

ラテックスフィルム上に蒸留水を滴下し、エルマ光学(株)製の接触角測定試験装置を使用し接触角を測定した。

密着性

ラテックスをアルミ板上に30μmの膜厚で塗工し、JIS K5401に準じて、1mmかく100個の碁盤目試験を行い、セロハンテープにより剥離状態を確認し、100個中の接着数により表示した。

貯蔵安定性

ラテックスの3ヶ月貯蔵後の状態を目視で評価し、異常のないものを○、分離、凝固等が見られたものを×とした。

30 塗膜の平滑性(ラテックス表面の皮張り)

ラテックスをガラス板上に塗工し、24時間後の塗膜表面の平滑性を目視で評価し、塗膜表面が平滑なものを○、塗膜表面に皮張りによる亀裂が若干見られるものを△、塗膜表面に皮張りによる亀裂が目立つものを×とした。

顔料分散性

下記の処方で塗料配合を行い、酸化チタンの分散状態を目視で評価し、分散が良好なものを○、酸化チタンの凝集が若干見られるものを△、酸化チタンの凝集が目立つものを×とした。

【0025】

- 9
5 可塑剤
(チッソ(株)製、テキサノールCS-12)
6 増粘剤
(日本アクリル化学(株)製、ASE-60)

【0026】(実施例1)攪拌機、温度計およびモノマー添加ポンプを備えた内容積100Lのステンレス製オートクレーブに、加熱機およびチッ素ガス導入装置を取り付け、このオートクレーブに、イオン交換水70部と、過硫酸カリウム0.3部を仕込み、気相部を15分間チッ素ガスで置換し、80℃に昇温した。別容器で、イオン交換水30部、反応性乳化剤であるアデカリシアープSE-10N(旭電化工業(株)製)1.0部と、表1に示す各ビニル系单量体とを混合攪拌しプレ乳化物を作り、このプレ乳化物を、3時間かけて前記オートクレーブに連続的に滴下した。滴下中はチッ素ガスを導入し、オートクレーブの内温を80℃に保ちながら行った。連続滴下終了後、さらに85~95℃で2時間熟成した後、25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整し、有機系重合体粒子を得た。次に、オートクレーブを密閉し、テトラエトキシシラン30部を入れ、約1時間にわたり強く攪拌し、さらに80℃に昇温し、3時間攪拌を続け反応させた。ラテックスの固形分濃度は47.2%、アルコキシシランの総合転化率は99%、アルコール濃度はラテックス中9.2%であった。その後500mmHgで減圧し、オートクレーブの内温が60℃になるように昇温しながら、2時間攪拌を続けた。ラテックスの固形分濃度は56.6%、アルコール濃度はラテックス中2.9%であった。その後冷却し、ラテックスの固形分濃度をイオン交換水で50%に調整し、200メッシュの金網でろ過し、ポリシロキサン複合重合体ラテックスを得た。得られたポリシロキサン複合重合体ラテックスの平均粒子径をコールター社製のナノサイザーを用いて測定したところ、0.15μmであった。このようにして得られたポリシロキサン複合重合体ラテックスの貯蔵安定性、ラテックス塗工時の塗膜の平滑性(表面の皮張り)の評価を行った。さらに、前記ポリシロキサン複合重合体ラテックスを前記顔料分散性の評価と同様の処方で塗料配合し、水性塗料を得た。塗料配合の際、顔料分散性の評価を行った。この水性塗料を#50のブリキ板に膜厚約5μmになるようにバーコータを用いて塗工し、210℃で10分間焼き付けて試験片とし、塗膜の耐候性、耐汚染性、撥水性、無機基材に対する密着性を評価を行った。結果を表1に示す。

【0027】(実施例2)実施例1において乳化剤とし*

- 10
3
2
*てさらにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0部を使用し、有機系重合体粒子成分およびアルコキシシランの種類と仕込量を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてポリシロキサン複合重合体ラテックスおよび試験片を得た。このポリシロキサン複合重合体ラテックス)および試験片について行った評価結果を表1に示す。
(実施例3)実施例1において乳化剤として、ラルリル硫酸ナトリウム1.0部とポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1.0部を使用し、有機系重合体粒子成分およびアルコキシシランの種類と仕込量を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてポリシロキサン複合重合体ラテックスおよび試験片を得た。このポリシロキサン複合重合体ラテックスおよび試験片について行った評価結果を表1に示す。
【0028】(実施例4)実施例1において、ポリシロキサン複合重合体ラテックス製造後に、ポリシロキサン複合重合体ラテックス100部(固形分換算)を攪拌しつつ、メラミン樹脂組成物(三井サイアナミッド社製、「サイメル303」10部、藤井義通商(株)製、「2625A」のアンモニア塩0.2部および水8部)を徐々に加えたのち、1時間以上攪拌した以外は、実施例1と同様にしてメラミン樹脂含有ポリシロキサン複合重合体ラテックスおよび試験片を得た。このメラミン樹脂含有ポリシロキサン複合重合体ラテックスおよび試験片について行った評価結果を表1に示す。
(実施例5)実施例1において、ポリシロキサン複合重合体ラテックス製造後に、ポリシロキサン複合重合体ラテックス100部(固形分換算)を攪拌しつつ、オキサゾリン系高分子架橋剤(日本触媒製、「K-1020E」20部)を徐々に加えたのち、1時間以上攪拌し、焼き付け温度を70℃で48時間に変更した以外は、実施例1と同様にしてオキサゾリン系高分子架橋剤含有ポリシロキサン複合重合体ラテックスおよび試験片を得た。このオキサゾリン系高分子架橋剤含有ポリシロキサン複合重合体ラテックスおよび試験片について行った評価結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

11

12

| | | 実施例 | | | | |
|------|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 重合粒子 | n-ブチルアクリレート メチルメタクリレート 2-ヒドロキシエチルメタクリレート アクリル酸 スチレン | 20 76 2 2 20 | 50 46 2 2 20 | 20 56 2 2 20 | 20 76 2 2 20 | 20 76 2 2 20 |
| シラン | エトキシシラン メチルトリエトキシシラン ジメチルジエトキシシラン | 30 | 30 | 20 10 | 30 | 30 |
| | メラミン樹脂 オキサゾリン系高分子 | | | | 10 | 20 |
| 評価結果 | 転化率 (%) アルコール量 (%) 光沢保持率 (%) 耐汚染性 接触角 密着性 (個) 貯蔵安定性 塗膜平滑性 顔料分散性 | 9.9 2.9 9.0 ○ 8.5 100 ○ ○ ○ | 9.9 2.5 9.2 ○ 8.3 100 ○ ○ ○ | 100 2.2 9.4 ○ 9.2 100 ○ ○ ○ | 9.9 2.9 9.0 ○ 8.4 100 ○ ○ ○ | 9.9 2.9 9.3 ○ 8.3 100 ○ ○ ○ |

【0030】(比較例1) 実施例1において、加熱によるアルコールの除去を行わなかった以外は、実施例1と同様にしてポリシロキサン複合重合体ラテックスおよび試験片を得た。このポリシロキサン複合重合体ラテックスおよび試験片について行った評価結果を表2に示す。表2の結果から、アルコール量がラテックス中5重量%以上では、塗膜の平滑性、顔料分散性が劣ることが分かる。

(比較例2、3) 実施例1において、アルコキシランの仕込み量を表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてポリシロキサン複合重合体ラテックスおよび試験片を得た。このポリシロキサン複合重合体ラテックスおよび試験片について行った評価結果を表2に示す。表2の結果から、アルコキシランの仕込み量が0.1部未満では耐候性、耐汚染性が劣り、一方500部を超えると貯蔵安定性が劣ることが分かる。

【0031】(比較例4) テトラエトキシシラン100*

*部、濃度10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部(固体分換算)を蒸留水によって希釈して200部とし、これを還流冷却器、攪拌機を備えた反応容器に入れ、よく攪拌混合した。その後、反応容器を80°Cに昇温し、チッソ置換させながら3時間反応させた。転化率が9.9%で透明なポリシロキサンの水性組成物を得た。さらに、実施例1において、有機系重合体粒子の存在下にアルコキシランを、縮合させる代わりに、ポリシロキサン水性組成物20部(固体分換算)を混合した以外は、実施例1と同様にしてポリシロキサン含有ラテックスおよび試験片を得た。このポリシロキサン含有ラテックスおよび試験片について行った評価結果を表2に示す。表2の結果から、ポリシロキサンとの単なる混合では、貯蔵安定性が劣ることが分かる。

【0032】

【表2】

| | | 比較例 | | | |
|----------------------|-------------------|-----|------|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 重合体粒子 | n-ブチルアクリレート | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | メチルメタクリレート | 76 | 76 | 76 | 76 |
| | 2-ヒドロキシエチルメタクリレート | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | アクリル酸 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | スチレン | | | | |
| シラン | エトキシシラン | 30 | 0.05 | 530 | 20 |
| | メチルトリエトキシシラン | | | | |
| | ジメチルジエトキシシラン | | | | |
| メラミン樹脂 オキサゾリン系高分子 | | | | | |
| 評価結果 | 転化率 (%) | 99 | 99 | 99 | 99 |
| | アルコール量 (%) | 9.2 | 2.9 | 2.9 | 2.5 |
| | 光沢保持率 (%) | 91 | 80 | 92 | 90 |
| | 耐汚染性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 接触角 | 84 | 80 | 85 | 81 |
| | 密着性 (個) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 貯蔵安定性 | ○ | ○ | × | △ |
| | 塗膜平滑性 | △ | ○ | ○ | ○ |
| 顔料分散性 | | △ | ○ | ○ | ○ |

【0033】

【発明の効果】本発明のポリシロキサン複合重合体ラテックスは、優れた耐候性、耐汚染性、撓水性、無機基材に対する密着性、貯蔵安定性を有し、かつラテックス表面の皮張りの抑制及び顔料分散性に優れるものであり、*

*特に木材、紙、合成樹脂、ガラス、繊維、金属、コンクリート、モルタル、セメント、スレート、大理石、陶磁器、セッコウ、皮革等のコーティング剤に好適に利用することができる。

PAT-NO: JP406271677A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06271677 A
TITLE: POLYSILOXANE COMPLEX POLYMER LATEX
PUBN-DATE: September 27, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|----------------|----------------|
| TAMORI, KOJI | |
| KATO, MINORU | |
| HIRAHARU, AKIO | |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-------------------------------|----------------|
| JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP05085547

APPL-DATE: March 19, 1993

INT-CL (IPC): C08G077/06 , C08L083/04 ,
C09D183/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject latex suitable for a coating agent, etc., and excellent in storage stability, safety and hygiene, adhesiveness, hot water resistance, flexibility and water repellency, and containing alcohol not

more than a specific amount, by condensing specific organic polymer powders and a specific rate of an alkoxy silane.

CONSTITUTION: The objective latex is obtained by condensing 0.1-500 pts alkoxy silane such as tetramethoxysilane in the presence of 100 pts. (wt.) (based on solid) organic polymer particles such as PS latex having 0.05-10 μm average size, which is dispersed in aqueous dispersing medium, and contains $\leq 5\text{wt.\%}$ alcohol.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO&Japio